



M. Kovačić\*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilišta u Zagrebu  
Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku  
kemijsku tehnologiju procesa, Savska cesta 16  
10 000 Zagreb

## “Zdravo za gotovo” – inertnost politetrafluoroetilen (PTFE) u laboratoriju

Politetrafluoroetilen (PTFE), poznatiji široj javnosti pod komercijalnim nazivom Teflon, smatra se praktički inertnim materijalom koji se svakodnevno upotrebljava u laboratoriju, najčešće u vidu PTFE-om obloženih magnetskih miješala, a sve češće i kao materijal u izradi laboratorijskog posuđa za analize i sinteze u kojima borosilikatno staklo nije pogodan odabir. Smatra se kako je PTFE otporan na sva učestala organska otapala, koncentrirane kiseline te njihove smjese, poput zlatotopke, “piranha” otopine (konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i konc.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), lužine i slične korozivne kemikalije, dok podliježe djelovanju taljevine alkalijskih i rijetkim fluoriranim spojevima, poput klorova trifluorida, ksenonova difluorida i kobaltova(III) fluorida. Stoga se PTFE i srodni fluoropolimeri smatraju općenito kemijski najinertnijim materijalima te gotovo nepogrešivim odabirom. Međutim, *de los Reyes i sur.*<sup>2</sup> istraživači sveučilišta Rice University u Houstonu, nedavno su objavili rad o iznenađujućem negativnom učinku PTFE magnetskih miješala na funkcionalnost nanocjevčica borova nitrida (BN). Nanocjevčice BN-a funkcionirali su reduktivnom alkilacijom, uz metalni litij i alkil halid (konkretno 1-bromodekan) u ukapljenom amonijaku, reakcijom poznatom kao Birch-Billupsova redukcija.<sup>3,4</sup> Po dovršetku reakcije PTFE-om obložena miješala drastično su potamnila (slika 1), što je bio neposredan dokaz odvijanja neželjene reakcije.



Slika 1 – Usporedba neupotrijebljenog PTFE magnetskog miješala i PTFE miješala nakon Birch-Billupsove redukcije<sup>2</sup>

Pod uvjetima Birch-Billupsove redukcije dolazi do defluorinacije PTFE-a, uzrokujući pri tomu crno obojenje magnetskog miješala, te nastanka fluoridnih aniona, alkilnih radikala i olefina. Alkilni radikali na površini miješala nastali Birch-Billupsom redukcijom



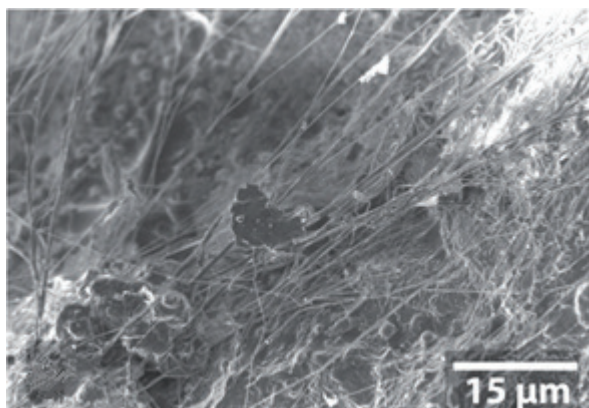
Slika 2 – Nekolicina upotrijebljenih PTFE miješala s različitim stanjima površine

reagiraju s alkil halidom namijenjenom funkcionalnosti nanocjevčica, smanjujući pritom doseg funkcionalnosti, što su autori dokazali termogravimetrijskom analizom. Magnetska miješala, općenito, koriste se višekratno u laboratoriju, nerijetko i tijekom više godina. Učestalom uporabom dolazi do akumulacije oštećenja, onečišćenja i kontinuirane degradacije njihove površine.

Abrazijom miješala nastaju mikroskopski vlaknasti defekti, koji vrlo uspješno mogu zarobiti čestice suspendirane tvari, primjerice katalizatora, adsorbensa i drugih čestica upotrijebljenih u eksperimentima, čime magnetska miješala “pamte” svoju kemijsku povijest.

Doduše, publikacija *de los Reyes i sur.* svakako nije prva na tu temu. Nagy i sur.<sup>5</sup> ustanovili su kako je površina PTFE-a izvrstan adsorbens za jod i brom, O,O-dinitrobenzil i 1,10-fenantrolin te kako je onečišćena površina uzročnik loše ponovljivost kinetičkih rezultata redukcije jodida nitritom. Nadalje, PTFE miješala učinkovito adsorbiraju nepolarne aromatske spojeve, poput antracena, 1-hidroksipirena, 4-fenilfenola i sl., interferirajući pri tome u određivanju partijskih koeficijenata.<sup>7</sup> Prividna inertnost (upotrijebljenih) PTFE magnetskih miješala može se negativno odraziti na reakcije osjetljive na prisutnost prijelaznih metala u tragovima, poput Heckove, Nozaki-Hiyama-Kishi, Sonogashira i Simmons-Smith reakcije. Utvrđeno je kako oštećena površina može adsorbirati katione poput željeza, žive, kobalta, kroma, paladija, platine i zlata, pri čemu se onečišćeno magnetsko miješalo može ponašati kao neželjeni (neočekivani) heterogeni katalizator u sustavu.<sup>6</sup> Zanimljivo je istaknuti druge primjere iz znanstvene

\* Dr. sc. Marin Kovačić  
e-pošta: [mkovacic1@fkit.hr](mailto:mkovacic1@fkit.hr)



**Slika 3** – Vlaknasta oštećenja na površini PTFE-om obloženog magnetskog miješala snimljena FE-SEM-om u radu *Pentsak i sur.*<sup>6</sup>

literature o neočekivanim ili pogrešno pripisanim katalitičkim učincima, doduše nevezanim uz magnetska miješala. Primjerice, otkriveno je kako se modificirana Suzukijeva reakcija bez paladija u biti odvija uslijed njegove prisutnosti kao nečistoće u tragovima u  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ili  $\text{K}_2\text{CO}_3$  upotrijebljenih u sintezi.<sup>8</sup> Također, poznato je kako se bakru u tragovima u  $\text{FeCl}_3$  može ponajprije pripisati katalitički učinak u reakcijama unakrsnog povezivanja, za koje se prvotno smatralo da je željezo katalitički aktivno.<sup>9</sup>

Međutim, problem onečišćenja magnetskih miješala može se pretvoriti u prednost. *Yang i sur.*<sup>10</sup> magnetsko miješalo upotreblja-

vali su za ekstrakciju polikloriranih bifenila (PCB-a) na čvrstoj fazi, dok je u radu *Geroľke i sur.*<sup>11</sup> magnetsko miješalo upotrebljavano kao nosač za otpuštanje PCB-a u vodi tijekom istraživanjima biokoncentracije PCB-a u algama. Negativan aspekt akumulacije metalnih iona u magnetskom miješalu kapitalizirali su *Vollmer i sur.*<sup>12</sup>, pri čemu su na magnetsko miješalo deponirali rodij te dobiveno Rh-modificirano miješalo upotrebljavali za katalitičku hidrogenaciju cikloheksena benzena.

Premda se čišćenje zlatotopkom i sličnim agresivnim sredstvima čini pogodnim rješenjem, to može dovesti do daljnjeg oštećivanja površine i potencijalnog povećanja broja neželjenih katalitički aktivnih mjesta. Prevencija je uvijek poželjna, stoga je najbolja za osjetljive reakcije upotrebljavati novo miješalo. Ukoliko se susretne s prividno neobjašnjivim rezultatima i lošom ponovljivošću, svakako povećalo sumnje usmjerite u PTFE-om obloženo magnetsko miješalo. Tijekom eksperimentalnog rada susreo sam se s prividno neobjašnjivim ishodom eksperimenta, tijekom istraživanja katalitičke razgradnje farmaceutika u otopini uz peroksiselinu. U kontrolnom eksperimentu, bez prisutnosti katalizatora, ostvarena je relativno malena ali definitivna razgradnja istraživane farmaceutike, što je bio zanimljiv rezultat. Tijekom ponovljenog eksperimenta, u kojem je cilj bio istražiti moguću razgradnju kroz dulje vremensko razdoblje pri istim uvjetima pH i koncentracije peroksiseline, nije došlo do razgradnje unatoč upotrebi istovjetnih kemikalija. Naizgled, ključna razlika je što se prvi eksperiment odvijao u čaši uz miješanje magnetskim miješalom dok je u drugom slučaju upotrijebljena tresilica za miješanje, a potencijalno kontaminirano miješalo je izostalo iz istraživane sustava.

## Literatura

1. C. Chandrasekaran, Anticorrosive Rubber Lining: A Practical Guide for Plastics Engineers, 1<sup>st</sup> Ed., William Andrew, Chadds Ford, 2017, str. 67–72, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44371-5.00009-8>.
2. C. A. de los Reyes, A. D. Smith McWilliams, K. Hernández, K. L. Walz-Mitra, S. Ergülen, M. Pasquali, A. A. Marti, Adverse effect of PTFE stir bars on the covalent functionalization of carbon and boron nitride nanotubes using Billups-Birch reduction conditions, ACS Omega **4** (2019) 5098–5106, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03677>.
3. F. Liang, A. K. Sadana, A. Peera, J. Chattopadhyay, Z. Gu, R. H. Hauge, W. E. Billups, A convenient route to functionalized carbon nanotubes, Nano Lett. **4** (2004) 1257–1260, doi: <https://doi.org/10.1021/nl049428c>.
4. D. Pham, K. S. Zhang, O. Lawal, S. Ghosh, V. Shenoy Gangoli, T. J. Ainscough, B. Kellogg, R. H. Hauge, W. W. Adams, A. R. Barron, Apparatus for scalable functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Birch-Billups reduction, C **3** (2017) 19, doi: <https://doi.org/10.3390/c3020019>.
5. I. Nagy, G. Bazsa, Artifacts caused by plastics in chemical experiments: Absorption, degradation, catalysis and irreproducible behavior, React. Kinet. Catal. Lett. **45** (1991) 15–25, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02078603>.
6. E. O. Pentsak, D. B. Eremin, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov, Phantom reactivity in organic and catalytic reactions as a consequence of microscale destruction and contamination-trapping effects of magnetic stir bars, ACS Catal. **9** (2019) 3070–3081, doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00294>.
7. A. A. Ackerman, R. J. Hurtubise, The effects of adsorption of solutes on glassware and teflon in the calculation of partition coefficients for solid-phase microextraction with 1PS paper, Talanta **52** (2000) 853–861, doi: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00426-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00426-4).
8. R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, M. S. Sang, V. A. Williams, P. Granados, R. D. Singer, A reassessment of the transition-metal free Suzuki-type coupling methodology, J. Org. Chem. **70** (2005) 161–168, doi: <https://doi.org/10.1021/jo048531j>.
9. S. L. Buchwald, C. Bolm, On the role of metal contaminants in catalyses with  $\text{FeCl}_3$ , Angew. Chem. **48** (2009) 5586–5587, <https://doi.org/10.1002/anie.200902237>.
10. Y. Yang, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, Solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls. J. Chromatogr. A **800** (1998) 257–266, doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)01115-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)01115-1).
11. A. Geroľke, P. Kömp, M. S. McLachlan, Stir bar contamination: a method to establish and maintain constant water concentrations of poorly water-soluble chemicals in bioconcentration experiments, Water Res. **38** (2004) 3411–3419, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.016>.
12. C. Vollmer, M. Schröder, Y. Thomann, C. Janiak, Turning Teflon-coated magnetic stirring bars to catalyst systems with metal trace deposits – a caveat and a chance, Appl. Catal. A **425–426** (2012) 178–183, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.017>.